

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-260433
(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.CI. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-061135 (71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD
(22)Date of filing : 06.03.2000 (72)Inventor : KWEON HO-JIN
KIM GEUN-BAE
PARK DONG-GON
RO KYOKON

(30)Priority
Priority number : 99 9907430 Priority date : 06.03.1999 Priority country : KR

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent cycle life characteristic by using a positive electrode active material selected from a group of substances consisting of at least one of oxide, fluoride, or sulfide of LiMn or LiMnMO.

SOLUTION: A positive electrode active material for a lithium secondary battery is selected from a group of substances consisting of $LixMnO_2$, $LixMnF_2$, $LixMnS_2$, $LixMn_{1-y}MO_2$, $LixMn_{1-y}O_2-zF_z$, $LixMn_{1-y}MyO_2-zSz$, $LixMn_2O_4$, $LixMn_2F_4$ and the like ($0 < x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 1.0$, M represents one of Al, Co, Cr, Mg, Fe, La), and the surface of the positive electrode active material is coated with metal oxide. In this process, material powder is coated with a metal alkoxide solution, and then, the coated powder is heated for production. The thickness of metal oxide is 1-100 nm. The metal oxide includes 0.1-10 wt.% of metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-260433

(P2000-260433A)

(43)公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl.
 H 01 M 4/58
 4/02
 4/04
 10/40

識別記号

F I
 H 01 M 4/58
 4/02
 4/04
 10/40

テーマコード* (参考)
 C
 A
 Z

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願2000-61135 (P2000-61135)
 (22)出願日 平成12年3月6日 (2000.3.6)
 (31)優先権主張番号 1999-7430
 (32)優先日 平成11年3月6日 (1999.3.6)
 (33)優先権主張国 韓国 (K.R.)

(71)出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞
 575番地
 (72)発明者 檀 鋼 眞
 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24
 (72)発明者 金 根 培
 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24
 (72)発明者 朴 東 坤
 大韓民国ソウル市龍山区青坡洞2掛淑明女子大学
 (74)代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和 (外1名)

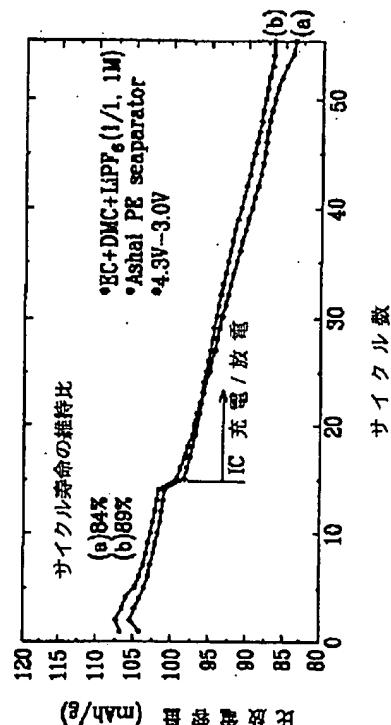
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 サイクル寿命特性に優れたマンガン系リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO$ 、 $Li_xMn_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}F_z$ 及び $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}S_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1$ 。
 0、MはAl、Co、Cr、Mg、Fe及びLaからなる群より選択される少なくともひとつである) からなる群より選択されたリチウム二次電池用正極活物質であつて、前記正極活物質の表面に金属酸化物がコーティングされたリチウム二次電池用正極活物質。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 $Li_xM_nS_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO$
 $_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}F_z$ 及び $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}S_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、MはAl、Co、Cr、Mg、Fe及びLaからなる群より選択される少なくともひとつである)からなる群より選択されたリチウム二次電池用正極活物質であって、前記正極活物質の表面に金属酸化物がコーティングされたリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 前記金属酸化物はSi、Mg、Ti及びAlからなる群より選択される金属の酸化物である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記金属酸化物の厚さは1~100nmである請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 前記金属酸化物のうち、金属の量は0.1~10重量%である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】 Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 $Li_xM_nS_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO$
 $_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}F_z$ 及び $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}S_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、MはAl、Co、Cr、Mg、Fe及びLaからなる群より選択される少なくともひとつである)からなる群より選択された物質の粉末を製造する工程と;前記粉末を金属アルコキシド溶液でコーティングする工程;及び前記金属アルコキシド溶液がコーティングされた粉末を熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質製造方法。

【請求項6】 前記金属アルコキシドはSi-アルコキシド、Mg-アルコキシド、Ti-アルコキシド及びAl-アルコキシドからなる群より選択される請求項5に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記金属アルコキシド溶液は金属を1~50重量%の濃度で含む請求項5に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記熱処理工程は空気または酸素雰囲気下で200~1000°Cの温度で1~20時間熱処理する請求項5に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、さらに詳しくはサイクル寿命の特性に優れたリチウム二次電池用マンガン

系正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池用正極活物質の中で $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ などのマンガン系活物質は合成が容易で製造費用が比較的に安く、環境に対する汚染も少ないと長所がある。その中でも $LiMn_2O_4$ は電池システムの安定性等で電気自動車(electric vehicle)に適用可能性が最も高い正極活物質として浮上している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、 $LiMn_2O_4$ は $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ などの他の活物質に比べて放電容量が小さく高率充放電時に放電容量が急激に減少し、高温での連続的な充放電時にマンガンの溶出によって電池の寿命が急激に劣化する問題点がある。

【0004】 前記問題点を解決するために、本発明の目的は、サイクル寿命特性に優れたマンガン系リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記本発明の目的を達成するため、本発明は Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO$
 $_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}F_z$ 及び $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}S_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、MはAl、Co、Cr、Mg、Fe及びLaからなる群より選択される少なくともひとつである)からなる群より選択されたリチウム二次電池用正極活物質であって、前記正極活物質の表面に金属酸化物がコーティングされたリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0006】 また、本発明は Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO$
 $_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}F_z$ 及び $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}S_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、MはAl、Co、Cr、Mg、Fe及びLaからなる群より選択される少なくともひとつである)からなる群より選択された物質粉末を製造する工程、前記粉末を金属アルコキシド溶液でコーティングする工程、及び前記金属アルコキシド溶液でコーティングされた粉末を熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0008】 本発明の第1工程は Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO$
 $_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}F_z$ 及び $Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}S_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、MはAl、Co、Cr、Mg、Fe及びLaからなる群より選択される少なくともひとつである)からなる群より選択された物質粉末を製造する工程、前記粉末を金属アルコキシド溶液でコーティングする工程、及び前記金属アルコキシド溶液でコーティングされた粉末を熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質製造方法を提供する。

$\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{n_2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 及び $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、 M は Al 、 Co 、 Cr 、 Mg 、 Fe 及び La からなる群より選択される少なくともひとつである) の粉末を製造する工程である。前記物質の製造工程は本分野で公知の方法で製造可能である。

【0009】次に、前記 Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ または $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、 M は Al 、 Co 、 Cr 、 Mg 、 Fe 及び La からなる群より選択される少なくともひとつである) 粉末を金属アルコキシド溶液でコーティングする。前記金属アルコキシド溶液はアルコールと前記アルコールの1~50重量%に当たる量の金属を混合した後、これを還流して製造する。

【0010】前記金属としては Mg 、 Al 、 Co 、 K 、 Na 、 Ca 、 Si 、 Ti 、 Sr などを用いることができ、その中で Si 、 Mg 、 Ti または Al を使用するのが好ましい。前記アルコールとしてはメタノールまたはエタノールを用いるのが好ましい。

【0011】前記金属の濃度が1重量%より低ければ金属アルコキシド溶液で前記粉末をコーティングする効果が現れず、前記金属の濃度が50重量%を超過すれば金属アルコキシドコーティング層の厚さが厚くなり過ぎて好ましくない。前記コーティング方法としてはスパッタリング法、CVD(Chemical Vapour Deposition)法、ディップコーティング(Dip Coating)法など汎用コーティング方法を用いることができ、最も簡便なコーティング法として単純に粉末をコーティング溶液に浸けて取り出すディップコーティング法を用いるのが好ましい。

【0012】このように金属アルコキシド溶液でコーティングされた粉末を120°Cオーブンで約5時間乾燥する。この乾燥工程は粉末内にリチウム塩をさらに均一に分布させる役割を果たす。次に、200~1000°Cの温度で1~20時間熱処理する。好ましくは600~700°C温度で1~10時間熱処理する。この熱処理工程で金属アルコキシドが金属酸化物に変化することにより、表面に金属酸化物がコーティングされた Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ または $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$ 、 M は Al 、 Co 、 Cr 、 Mg 、 Fe 及び La からなる群より選択される少なくともひとつである) の粉末を製造する工程である。前記物質の製造工程は本分野で公知の方法で製造可能である。

Fe 及び La からなる群より選択される少なくともひとつである) 活物質が製造される。

【0013】前記粉末の表面に形成された金属酸化物は金属アルコキシドに由来する金属の酸化物または活物質中に存在するマンガンと金属アルコキシド溶液とから由来した金属の複合金属酸化物である。前記金属酸化物の層の厚さは1~100nmであり、金属酸化物のうちの金属の量は0.1~10重量%である。さらに均一な活物質を製造するために熱処理工程は乾燥空気または酸素をブローイングする(blowing)条件下、すなわち、酸化雰囲気で実施するのが好ましい。

【0014】この時、熱処理温度が200°Cより低いとコーティングされた金属アルコキシド溶液が結晶化しないので、この活物質を電池に適用するとリチウムイオンの移動に妨害を受けることになる。

【0015】次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0016】実施例1

アルミニウムイソプロポキシド粉末とエタノールを100°C程度の温度で約30分間還流し、5重量%濃度のアルミニウムイソプロポキシド溶液を製造した。水分の量が調節されるドライルーム内で前記溶液と $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $z \leq 1.0$) 粉末を同一体積で混合して $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ の表面をアルミニウムイソプロポキシド溶液に浸けた後、乾燥した。乾燥した粉末を300°Cで10時間乾燥空気の雰囲気で熱処理を実施して正極活物質を製造した。製造された正極活物質、導電剤(カーボン、商品名:スーパーP)、バインダー(ポリビニリデンフルオリド、商品名:KF-1300)及び溶媒(N-メチルピロリドン)を混合して活物質組成物スラリーを製造し、このスラリーをテープ形態でキャスティングして極板を製造した。この極板、これに対する対極として Li -金属、エチレンカーボネットとジメチルカーボネットの1:1体積比の混合物及び LiPF_6 を含む電解液を用いてコインセルタイプの半電池を製造した。

【0017】実施例2

実施例1において、300°Cの代わりに900°Cで熱処理したこと除いては実施例1と同一に実施した。

【0018】実施例3

アルミニウムイソプロポキシド粉末とエタノールを100°C程度の温度で約30分間還流し、5重量%濃度のアルミニウムイソプロポキシド溶液を製造した。水分の量が調節されるドライルーム内で前記溶液と $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1.5$) 粉末を同一体積で混合して $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の表面をアルミニウムイソプロポキシド溶液に浸けた後、乾燥した。乾燥した粉末を300°Cで10時間乾燥空気の雰囲気で熱処理を実施して正極活物質を製造

した。前記正極活物質を用いて実施例1と同一方法でコインセルタイプの半電池を製造した。

【0019】比較例1

正極活物質として $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ ($0 < x \leq 1, 5, 0, 0.05 \leq y \leq 0, 3, z \leq 1, 0$) 粉末をそのまま用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0020】図1は実施例1 (b) 及び比較例1 (a) で製造した電池を $50^{\circ}C$ 、4.3V-3.0Vの間で0.1Cで充放電した時の充放電特性を示したグラフである。図2は実施例1 (b) 及び比較例1 (a) で製造した電池の高温($50^{\circ}C$)サイクル寿命特性を示したものであって、実施例1及び比較例1による電池を4.3V~3.0Vの間で連続的に充放電した後、その結果を示した。

【0021】図2に示すように実施例1による電池が比較例1による電池に比べて高率充放電条件で容量の減少程度が小さく、高温でのサイクル寿命の特性が優れていることが分かる。このような事実は活物質の表面にコーティングされた金属酸化物の層が活物質中のマンガンの溶出を防止するためである。図3は実施例3による正極

活物質の分析のために実施したSIMS (Secondary ion mass spectrometry) 結果である。

【0022】SIMS分析の結果、図3に示すようにアルミニウムは活物質の表面へ行けば行くほど多く存在し、マンガンは活物質の表面部よりは中心部に多く存在することが分かる。このような結果は $Li_xMn_2O_4$ の活物質にアルミニウム酸化物が表面処理されたことを証明する。

【0023】上述したように、本発明は高温寿命特性に優れたマンガン系リチウム二次電池用正極活物質を提供できる。

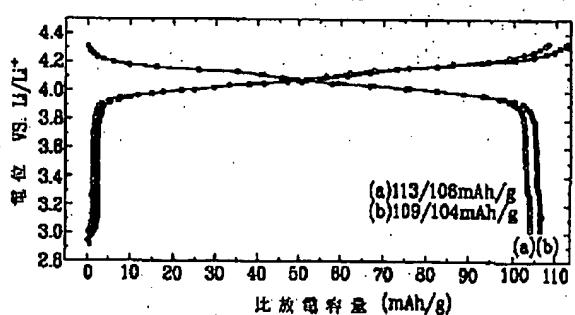
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例及び比較例による電池の高温充放電の特性を示したグラフである。

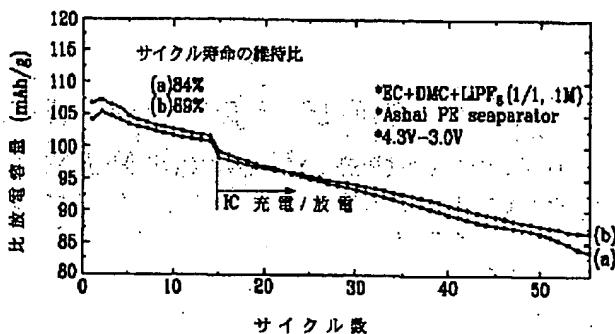
【図2】本発明の一実施例及び比較例による電池の高温サイクル寿命の特性を示したグラフである。

【図3】本発明の他の実施例による活物質に対するSIMS分析の結果を示したグラフである。

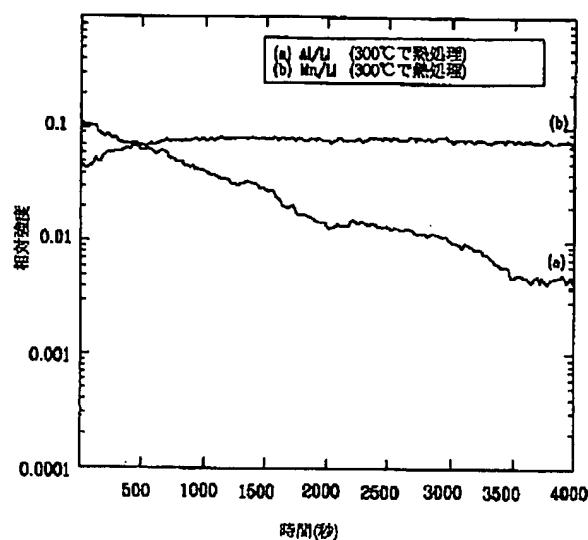
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 盧 亨 坤

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24